



AUSLEGESCHRIFT 1136 687

B 62208 IVb/12

ANMELDETAG: 20. APRIL 1961

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 20. SEPTEMBER 1962

1

Es ist bekannt, strukturell geeignete Alkylbenzol-
derivate, wie z. B. Xylole, Chlormethyltoluole oder
Oxymethylbenzole unter energischen Oxydations-
bedingungen, wie z. B. hohen Temperaturen von 140
bis 220°C und hohen Drücken von 5 bis 20 atü in
die entsprechenden Carbonsäuren umzuwandeln.

Daneben hat man schon immer nach einer Mög-
lichkeit gesucht, diese Oxydationsreaktion unter Nor-
maldruck durchzuführen. Es ist deshalb schon vor-
geschlagen worden, aromatische Carbonsäuren durch
Oxydation der entsprechenden alkylsubstituierten
Verbindungen mit unterchloriger Säure oder deren
Salzen herzustellen, indem man geringe Mengen
Mangan(IV)-oxyd in Form von Braunstein als Oxy-
dationsbeschleuniger bzw. Katalysator zusetzt. Auf
diese Weise werden jedoch keine chlorfreien Carbon-
säuren erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß die Bildung von
chlorierten Nebenprodukten restlos verhindert wird,
wenn man das Mangansalz in einer Menge von min-
destens 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu oxy-
dierende Alkylverbindung, verwendet.

Der Reaktionsmechanismus des Verfahrens be-
steht allem Anschein nach in einer intermediären Bil-
dung eines Alkalichlorates, das den Sauerstoff an das
Mangan überträgt, welches seinerseits neben dem
Chlorat die Oxydation des Benzolderivates bewirkt.
Jedenfalls läßt sich nach Abschluß der Oxydation
Manganoxyd ohne Verluste aus dem Reak-
tionsgemisch abtrennen und für neue Ansätze wieder-
verwenden. Die Oxydation wird mithin ausschließlich
vom elementaren Chlor bestritten.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens
benötigt man nur so viel Alkali, wie notwendig ist,
um das Medium eben schwach alkalisch zu halten.
Man kann jedem Ansatz die notwendige Menge an
Lauge im Überschuß zugeben, statt dessen aber auch
dem Reaktionsgemisch bedarfsgemäß frische Lauge
in kleinen Portionen zusetzen. Man kann die Laugen-
menge ohne weiteres so dosieren, daß bei Abschluß
der Reaktion eine nahezu neutrale Lösung vorliegt.
Diese Arbeitsweise empfiehlt sich für die Isolierung
des jeweiligen Oxydationsproduktes, z. B. durch An-
säuern und Auffällen oder durch Neutralisieren und
Extrahieren der jeweils erzeugten Carbonsäure.

Die Menge an im Reaktionsgemisch anwesendem
Mangansalz soll etwa mindestens die Hälfte der Ge-
wichtsmenge an Ausgangsverbindung, am besten die
gleiche Gewichtsmenge oder mehr, betragen. Unter
Mangansalzen werden hierbei auch die Oxyde, Hy-
droxyde bzw. Oxyhydrate verstanden. Man kann da-
her von beliebigen Mangansalzen, insbesondere belieb-

Verfahren zur Herstellung chlorfreier, aromatischer Carbonsäuren

5

Anmelder:

Bergwerksverband G. m. b. H.,
Essen, Dortmunder Str. 151

10

Bernhard Jüttner, Essen,
und Dr. Anton Benning, Essen-Heisingen,
sind als Erfinder genannt worden

15

bigen käuflichen Braunsteinsorten ausgehen, da sich
schon nach kurzer Zeit im Reaktionsgemisch ein für
20 die Reaktion spezifisches Manganoxyd bildet.

Wird die gleiche Reaktion ohne oder mit einer ge-
ringen Menge Mangansalz ausgeführt, so bilden sich
neben den rohen Carbonsäuren kernchlorierte Car-
bonäuren. Überraschenderweise wird durch einen
25 großen Überschuß des im Reaktionsgemisch anwesen-
den Manganoxyds die Bildung dieser unerwünschten
Nebenprodukte völlig unterdrückt. Erfindungsgemäß
hergestellte Säuren sind daher schneeweiß und völlig
frei von Nebenprodukten.

30

2

35

In ein Gemisch aus 700 Gewichtsteilen Wasser,
80 Gewichtsteilen NaOH, 7 Gewichtsteilen Mangansalz
35 und 13,6 Gewichtsteilen Toluylsäure werden
binnen 2 Stunden bei Siedetemperatur 55 Gewichts-
teile Chlor in feiner Verteilung eingeleitet. Es bildet
sich im Reaktionsgemisch ein heller Niederschlag von
Manganhydroxyd, der unter Braufärbung in hydri-
tisches Mangandioxyd übergeht. Nach 2 Stunden läßt
40 man erkalten und filtriert das Mangandioxyd (Hydrat)
ab. Es dient dem nächsten Ansatz. Das farblose Fil-
trat wird mit Schwefelsäure leicht angesäuert, die
ausgefallene Terephthalsäure wird abgeschleudert
und getrocknet. Man erhält 14,8 Gewichtsteile Tere-
45 phthalsäure (entsprechend 90% der Theorie), die
völlig chlorfrei ist und eine Säurezahl von 672 besitzt.

Zum Vergleich werden 13,6 g Gewichtsteile p-Toluylsäure, wie vorstehend beschrieben, mit Chlor-
lauge oxydiert, wobei jedoch nur 2 Gewichtsteile
50 Mangandioxyd (Braunstein) zugegeben werden. Es werden 14 Gewichtsteile eines Oxydationsproduktes
mit 2,1% Chlor und einer Säurezahl von 622 erhal-

ten. Die Säurezahl der reinen Terephthalsäure beträgt 672.

Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 wird ein Ansatz aus 850 Gewichtsteilen Wasser, 40 Gewichtsteilen NaOH, 10 Gewichtsteilen Mangandioxydhydrat eines älteren Ansatzes und 12,2 Gewichtsteilen Methylbenzylalkohol — bestehend aus 60% p- und 40% o-Verbindung — mit Chlor bei 100°C behandelt. Nach etwa 1 Stunde werden nochmals 55 Gewichtsteile NaOH zugesetzt und darauf die Chlorbehandlung 3 Stunden lang fortgesetzt. Nach Abtrennung des Mangandioxyds wird das farblose Filtrat angesäuert. Es werden 8,5 Gewichtsteile Terephthalsäure (86% der Theorie) mit einer Säurezahl von 661 erhalten.

Das Filtrat enthält 5,8 Gewichtsteile reine Phthal säure, die durch Extraktion gewonnen werden.

Beispiel 3

14 Gewichtsteile Chlormethyltoluol — bestehend zu 57% aus p- und zu 43% aus o-Chlormethyltoluol — werden in 1000 Gewichtsteilen Wasser, denen 40 Gewichtsteile NaOH zugegeben wurden, zum Sieden erhitzt. Die Verseifung dauert etwa 1 Stunde. Zu den in der Lösung gebildeten Methylbenzylalkoholen werden dann 70 Gewichtsteile NaOH und 15 Gewichtsteile Mangandioxyd zugegeben, woraufhin während 3 Stunden bei 100°C Chlor in feiner Verteilung in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Nach Beendigung der Oxydation wird Mangandioxyd abfiltriert, das Filtrat angesäuert, der Niederschlag abgeschleudert und getrocknet. Man erhält 8 Gewichtsteile Terephthalsäure (85% der Theorie), Säurezahl 669.

Im Filtrat der abgetrennten Terephthalsäure verbliebene o-Phthalsäure wird durch Einengen gewonnen. Man erhält 4 Gewichtsteile o-Phthalsäure.

Beispiel 4

Eine Aufschämmung von 10 Gewichtsteilen Manganoxydhydrat wird einem Ansatz von 800 Gewichtsteilen Wasser und 125 Gewichtsteilen NaOH zugesetzt. In der Siedehitze wird Chlor durchgeleitet. Durch die heiße Aufschämmung werden 10,6 Gewichtsteile p-Xylol unter guter Verteilung zirkuliert.

Nach etwa 8½ Stunden ist die Oxydation beendet. Das Mangandioxyd wird abfiltriert und die Terephthalsäure ausgefällt. Man erhält 14 Gewichtsteile Terephthalsäure (84% der Theorie), Säurezahl 667.

Beispiel 5

In einer Aufschämmung von 12 Gewichtsteilen Mangandioxyd in 800 Gewichtsteilen Wasser und 170 Gewichtsteilen NaOH werden in der Siedehitze 10 nach und nach 13,4 Gewichtsteile Durol eingetragen. Gleichzeitig wird Chlor in feiner Verteilung in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierende Durol wird kontinuierlich im Kreislauf in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. Nach 5 Stunden ist die Oxydation beendet. Das Mangandioxyd wird aus der alkalischen Lösung abfiltriert und das farblose Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Man erhält aus dem erkalten, angesäuerten Filtrat 20 Gewichtsteile Pyromellitsäure, entsprechend 80% der Theorie, Säurezahl 880.

Beispiel 6

In einen auf Siedetemperatur erhitzten Ansatz aus 1000 Gewichtsteilen Wasser, 150 Gewichtsteinen 25 NaOH, 20 Gewichtsteinen Braunstein und 20 Gewichtsteinen α-Methylnaphthalin wird während 5 Stunden Chlor in feiner Verteilung eingeleitet. Anschließend wird der Braunstein noch heiß abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die beim Abkühlen sich abscheidende α-Naphthoësäure wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30% Methanol gereinigt. Man erhält 14 Gewichtsteile schwachgelblich gefärbte α-Naphthoësäure.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung chlofreier, aromatischer Carbonsäuren durch Oxydation aromatischer Alkylderivaten in wäßriger Alkalilauge mit Chlor in Gegenwart eines Mangansalzes, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mangansalz in einer Menge von mindestens 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu oxydierende Alkylverbindung, verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 960 275.